

L9 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN  
 AN 1999-162375 [14] WPINDEX  
 DNN N1999-118710 DNC C1999-047395  
 TI Optical information recording medium - comprises a recording layer  
 comprising a heterocyclic azo complex, and optionally a metal reflecting  
 layer and a protective layer.  
 DC E23 G05 L03 P75 T03 W04  
 PA (HODO) HODOGAYA CHEM IND CO LTD; (RICO) RICOH KK  
 CYC 1  
 —PI JP 11020317 A 19990126 (199914)\* 13p B41M005-26 <--  
 ADT JP 11020317 A JP 1997-193189 19970703  
 PRAI JP 1997-193189 19970703  
 IC ICM B41M005-26  
 ICS C09B045-14; G11B007-24  
 AB JP 11020317 A UPAB: 19990412  
 An optical information recording medium comprises a substrate bearing  
 either directly or through a subbing layer, a recording layer(s) and, if  
 necessary, a metal reflecting layer(s) and a protective layer(s). The  
 recording layer contains at least one kind of the compounds of formula  
 (I): M = tri-valent transition element metal; R1-R6 = H, halogen, NO2,  
 SO2NH2, 1-5C alkyl or alkoxy; R7, R8 = H, methyl or ethyl; R9, R10 = 1-5C  
 alkyl, halogen, NO2, SO2NH2 or 1-5C alkyl or alkoxy, or optionally  
 substituted aryl; n = 1-3; Yn+ = H ion, alkali metal ion, ammonium ion,  
 optionally substituted aliphatic ammonium ion or alicyclic ammonium ion.  
 USE - The medium is suitable for the recording and reproduction of  
 information through irradiation with light beams to induce a change in the  
 transmittance or reflectance of the medium as WORM or CD-R type discs.  
 ADVANTAGE - The medium can be recorded and reproduced utilising the  
 diode laser of oscillating wave lengths mainly at 700nm, to achieve a high  
 density recording.  
 Dwg.0/2  
 FS CPI EPI GMPI  
 FA AB; GI; DCN  
 MC CPI: E21-C10; E21-C13; E21-C15; E21-C17; G06-A11; G06-C06; G06-D07;  
 G06-F04; G06-F05; L03-G04B  
 EPI: T03-B01; W04-C01

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-20317

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/26

Y

C 0 9 B 45/14

C 0 9 B 45/14

D

G 1 1 B 7/24

5 1 6

G 1 1 B 7/24

5 1 6

5 3 8

5 3 8 E

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平9-193189

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月3日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(71) 出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(72) 発明者 佐藤 勉

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 植野 泰伸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

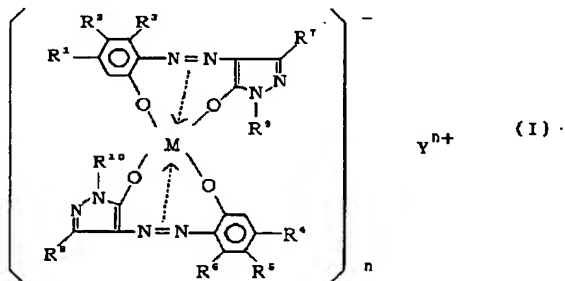
(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 従来の波長域より短波長に発振波長を有する半導体レーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能な耐光性、保存安定性に優れた光情報記録媒体、並びに現状システムで記録、再生が可能で且つ次世代の高密度光ディスクシステムにおいても再生のみは可能な光情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) で示される化合物の少なくとも1種を含有してなる記録層又は該化合物と680~750nmに最大波長を有する有機色素との混合物からなる記録層を設ける。

【化1】

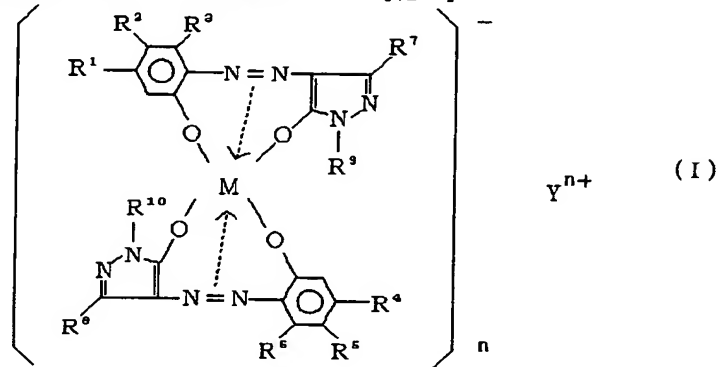


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に直接又は下引き層を介して記録層を設け、更に必要に応じて、その上に金属反射層及び保護層を設けてなる光情報記録媒体において、前記記録

層中に下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする光情報記録媒体。  
一般式(I)

【化1】



【式中、M、 $R^1 \sim R^{10}$ 、 $n$ 及び $Y$ はそれぞれ以下のものを表す。

M: 3価の遷移金属、

$R^1 \sim R^6$ : それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 基、又は炭素数1~5のアルキル基若しくはアルコキシ基、

$R^7$ 、 $R^8$ : それぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基、

$R^9$ 、 $R^{10}$ : それぞれ独立に炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子、 $\text{NO}_2$ 基、

$\text{SO}_2\text{NH}_2$ 基、又は炭素数1~5のアルキル基若しくはアルコキシ基で

置換若しくは未置換のアリール基、

$n$ : 1~3の整数、

$Y^{n+}$ : 水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、置換若しくは未置換の脂肪族アンモニウムイオン又は脂環族アンモニウムイオン。]

【請求項2】 前記記録層が、前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種と、680nm~750nmに最大吸収波長を有する有機色素との混合層からなることを特徴とする請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項3】 前記一般式(I)で示される化合物が、式中 $R^9$ 、 $R^{10}$ がハロゲン原子、 $\text{NO}_2$ 基、 $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 基、又は炭素数1~5のアルキル基で置換若しくは未置換のアリール基であり、且つMが3価のCr、Co又はFeで示されるものである請求項1又は2に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 前記680nm~750nmに最大吸収波長を有する有機色素が、ベンタメチンのシアニン色素、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素の少なくとも1種である請求項2に記載の光情報記録媒体。

【請求項5】 前記記録層が波長630~720nmのレーザー光によって記録されるものである請求項1~4のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項6】 前記金属反射層の金属が、金、銀及びアルミニウムの少なくとも1種を主成分とするものである請求項1~5のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項7】 前記保護層が、紫外線硬化型樹脂からなる請求項1~6のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は情報記録媒体に関するものであって、特に光ビームを照射することにより、記録材料に透過率、反射率等の光学的な変化を生じさせ、情報の記録、再生を行ない、且つ追記が可能な光情報記録媒体に関するものである。

40 【0002】

【従来の技術】現在の追記光型ディスクシステム(WORM、CD-R)では、使用レーザーの発振波長が770nm~790nmにあり、記録媒体は上記波長で記録、再生が可能なように構成されている。今後、情報量の増大に伴い記録媒体の大容量化への流れは必然であり、それに伴って、記録、再生に用いるレーザー波長が短波長化することも必須である。たゞ、データ用追記光型ディスクとして、シアニン色素やフタロシアニン色素を記録材として用いた数多くの提案がなされているが、耐光性、保存安定性に優れ、且つ700nm以下のレーザーを用い

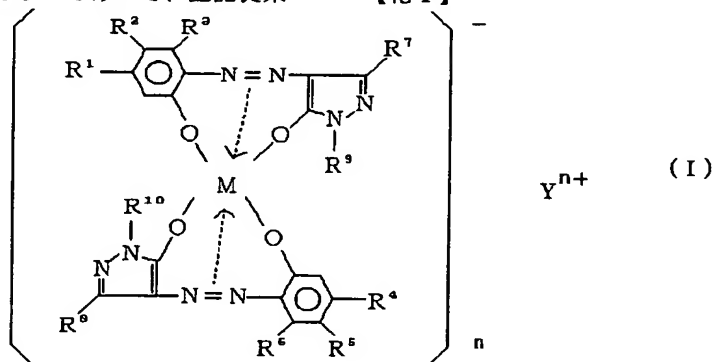
50

た光ピックアップで記録、再生が可能な記録材料は、未だ開発されていないのが現状である。

【0003】現在のCD-Rディスクシステムも、使用レーザの発振波長である770nm～790nmで、記録、再生が可能なように構成されている。このシステムも上記同様に、大容量化、レーザ波長が短波長化は必須である。この点、現在のCD及びCD-ROMは、基板自体の凹凸上にAlがコーティングしてあり、Alの反射率の波長依存性が小さいため、将来、レーザ波長が短波長化されても再生は可能である。しかしながら、CD-Rは記録層に690nm～730nmに最大吸収波長を有する色素を用い、その光学定数及び膜厚構成から770nm～790nmに高い反射率が得られる様設定してあるため、700nm以下の波長域では反射率は極めて低く、レーザ波長の短波長化に対応できず、現在のCD-Rシステムで記録、再生している情報が、将来のシステムでは再生出来ない事態となる。これまでCD-Rとして、シアニン色素／金属反射層、フタロシアニン色素又はアゾ金属キレート色素などを記録材として用いた数多くの提案がなされているが、このような点に解決を

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は上記のような状況に鑑みてなされたものであって、上記従来



【式中、M、 $R^1 \sim R^{10}$ 、 $n$ 及び $Y$ はそれぞれ以下のものを表す。

M：3価の遷移金属、

$R^1 \sim R^6$ ：それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $NO_2$ 基、 $SO_2NH_2$ 基、又は炭素数1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基、

$R^7$ 、 $R^8$ ：それぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基、

$R^9$ 、 $R^{10}$ ：それぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、 $NO_2$ 基、

$SO_2NH_2$ 基、又は炭素数1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換若しくは未置換のアリール基、

$n$ ：1～3の整数、

$Y^{n+}$ ：水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、置換若しくは未置換の脂肪族アンモニウムイオン又は脂環族アンモニウムイオン。]

システムに比べて、短波長に発振波長を有する半導体レーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能な、有機溶剤に対する溶解性が高く、耐光性、保存安定性に優れた光情報記録媒体用の記録材料を提供するとともに、現状システムで記録、再生が可能で且つ次世代の高密度光ディスクシステムにおいても再生可能なCD-R媒体用の記録材料を提供すること目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定な色素を主成分とする記録層とすることにより、発振波長700nm以下の半導体レーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能なことを見出し、更には本化合物を現在CD-R用記録材料として用いられている有機色素と混合して用いることにより、700nm以下の波長域にも高い反射率を得ることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明によれば、第一に、基板上に直接又は下引き層を介して記録層を設け、更に必要に応じて、その上に金属反射層及び保護層を設けてなる光情報記録媒体において、前記記録層中に下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

一般式(I)

【化1】

第二に、前記記録層が、前記一般式 (I) で示される化合物の少なくとも 1 種と、680nm～750nm に最大吸収波長を有する有機色素との混合層からなることを特徴とする上記第一に記載した光情報記録媒体が提供される。第三に、前記一般式 (I) で示される化合物が、式中  $R^9$ 、 $R^{10}$  がハロゲン原子、 $NO_2$  基、 $SO_2NH_2$  基、又は炭素数 1～5 のアルキル基で置換若しくは未置換のアリール基であり、且つ M が 3 価の Cr、Co 又は Fe で示されるものである上記第一又は第二に記載した光情報記録媒体が提供される。第四に、前記 680nm～750nm に最大吸収波長を有する有機色素がペンタメチンのシアニン色素、フクロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素の少なくとも 1 種である上記第二に記載した光情報記録媒体が提供される。第五に、前記記録層が波長 630～720nm のレーザー光によって記録されるものである上記第一～第四のいずれかに記載した光情報記録媒体が提供される。第六に、前記金属反射層の金属が金、銀及びアルミニウムの少なくとも 1 種を主成分とするものである上記第一～第五のいずれかに記載した光情報記録媒体が提供される。第七に、前記保護層が紫外線硬化型樹脂からなる上記第一～第六のいずれかに記載した光情報記録媒体が提供される。

【0007】本発明の光情報記録媒体は、前記一般式 (I) で示される化合物の少なくとも 1 種を含有してなる記録層を設けたことから、700nm 以下の波長域のレーザー光で記録、再生が可能で、しかも耐光性且つ保存安定性に優れたものとなり、更に前記一般式 (I) で示される化合物の少なくとも 1 種と、680～750nm に最大吸収波長を有する有機色素との混合物からなる記録層を設けたことから、現状システムでの CD-R として使用でき、しかも次世代の高密度光ディスクシステムとなっても、記載された情報を再生することが可能なものとなる。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。前述したように、基板上に反射層を有する光情報記録媒体として、コンパクトディスク (CD) 規格に対応した記録可能な CD (CD-R) が商品化されている。この CD-R は記録層に波長 770～830nm のレーザー光を照射して、記録層に物理あるいは化学的な変化を起こさせ、その場合の反射光を検出することにより、情報を

記録再生するものである。最近、より短波長の半導体レーザーの開発が進み、波長 630～680nm の赤色半導体レーザーが実用化されている。記録再生用レーザーの短波長化によりビーム径をより小さくすることが可能で、高密度の光情報記録媒体が可能となる。本発明は、波長 630～680nm で記録再生可能な記録材料を用いた高密度光情報記録媒体に関するものである。

【0009】本発明の光情報記録媒体は、その記録層に前記一般式 (I) で示される化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする。前記一般式 (I) において、 $R^1 \sim R^6$  は、それぞれ独立に水素原子；フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子； $NO_2$  基； $SO_2NH_2$  基；及びメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、2-メチルブチル基、等の 1 級アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 2-ジメチルプロピル基等の 2 級アルキル基、tert-ブチル基等の 3 級アルキル基等の炭素数 1～5 のアルキル基若しくはアルコキシ基を表す。 $R^7$ 、 $R^8$  はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を表し、また  $R^9$ 、 $R^{10}$  はそれぞれ独立に上記例で示した炭素数 1～5 のアルキル基、ハロゲン原子、 $NO_2$  基、 $SO_2NH_2$  基、又は炭素数 1～5 のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換若しくは未置換のフェニル基、ナフチル基等のアリール基を表し、溶解性、光学特性上はハロゲン原子、 $NO_2$  基、 $SO_2NH_2$  基、炭素数 1～5 のアルキル基で置換又は未置換のフェニル基が好ましい。M は、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム等の 3 価の遷移金属を表し、光学特性上はクロム、鉄、コバルトが好ましい。*n* は 1, 2 又は 3 の整数を表す。また、 $Y^{n+}$  は、水素イオン、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、置換又は未置換の脂肪族アンモニウムイオン、脂環族アンモニウムイオンを表す。

【0010】前記一般式 (I) で示される化合物の具体例を表 1 に示す。

#### 【0011】

【表 1-(1)】

化合物 No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	M	Y
1	H	NO <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	pOMe-Ph	pOMe-Ph	Cr	Na
2	H	NO <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	Ph	Ph	Fe	H <sub>22</sub> C <sub>12</sub> NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>
3	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	Ph	Ph	Co	NH <sub>4</sub>
4	H	NO <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	Cr	H <sub>2</sub> CNH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
5	H	Br	H	H	Br	H	H	H	pOMe-Ph	pOMe-Ph	Fe	K
6	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	Ph	Ph	Cr	H <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH
7	H	NO <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	Cr	H <sub>22</sub> C <sub>12</sub> NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>
8	H	NO <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	pOMe-Ph	pOMe-Ph	Co	Na
9	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Ph	Ph	Cr	H <sub>3</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
10	H	NO <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	pOMe-Ph	pOMe-Ph	Ru	H <sub>22</sub> C <sub>12</sub> NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>

【0012】

【表1-(2)】

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	M	Y
11	H	Br	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> - Ph	mSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> - Ph	Cr	K
12	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> - Ph	mSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> - Ph	Fe	H <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
13	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NO <sub>2</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	mSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> - Ph	mSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> - Ph	Cr	H <sub>10</sub> C <sub>19</sub> NH(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>
14	H	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	pCH <sub>3</sub> - Ph	pCH <sub>3</sub> - Ph	Rh	H <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH
15	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	mCl-Ph	mCl-Ph	Co	H <sub>13</sub> C <sub>12</sub> NH(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>
16	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cr	H <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
17	H	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ph	Ph	Mo	H <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
18	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	pOMe-Ph	pOMe-Ph	Fe	H <sub>10</sub> C <sub>12</sub> NH(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>
19	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ph	Ph	Cr	Na
20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	mNO <sub>2</sub> - Ph	mNO <sub>2</sub> - Ph	Co	H <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )

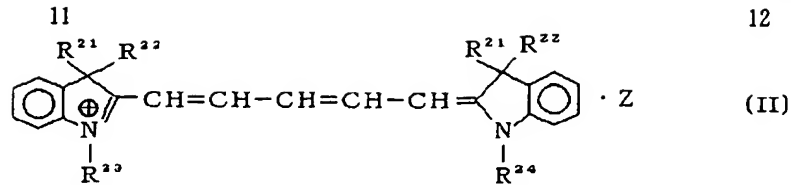
【0013】前記一般式(I)で表される化合物の一般的な合成法としては、アニリン誘導体を酸の存在下、亜硝酸ナトリウムを加えジアゾ化し、これにピラゾン誘導体を加えカップリングすることによりモノアゾ染料を得る。得られたモノアゾ染料を、水あるいはエチレングリコール等の溶媒中、金属塩を加え、加熱攪拌することにより錯塩化合物を得ることが出来る。

【0014】また、記録層においては、前記したように、前記一般式(I)で示される少なくとも1種の化合物と、680～750nmに最大吸収波長を有する有機

色素との混合物を主成分とすることにより、現状システムで記録再生が可能であるとともに、次世代システムにおいても再生のみは可能なCD-R記録媒体となる。この場合の680～750nmに最大吸収波長を有する色素としては、シアニン色素(特にペンタメチンのシアニン色素)、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素が好ましい。

【0015】シアニン色素の好ましい例としては、下記一般式(II)で示されるものが挙げられる。

【化2】

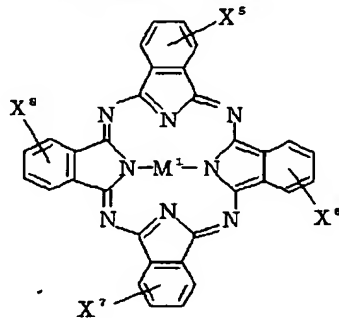


式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は炭素数1～3のアルキル基、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ は炭素数1～6の置換又は未置換のアルキル基、 $Z$ は酸アニオンを表わす。なお、芳香族環は他の芳香族環と縮合されていてもよく、また、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基又はアシル基で置換されていてもよ

い。

【0016】フタロシアニン色素の好ましい例としては、下記一般式(III-1)若しくは(III-2)で示されるものが挙げられる。

【化3】

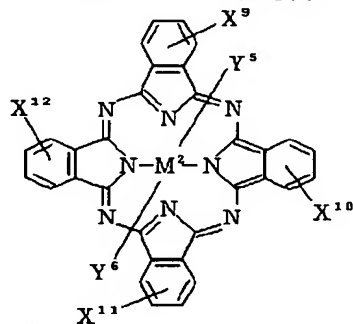


式中、 $M^1$ はNi、Pd、Cu、Zn、Co、Mn、Fe、TiO又はVOを、 $X^5 \sim X^8$ はそれぞれ独立に置換位置 $\alpha$ 位の-OR又は-SRを、Rは置換されていてもよい炭素数3～12の直鎖、分岐若しくは脂環式アルキル基又は同じく置換されていてもよいアリール基を表わ

す。 $X^5 \sim X^8$ 以外のベンゼン環の置換基は水素原子又はハロゲン原子である。

【0017】

【化4】

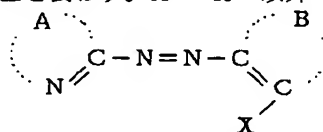


式中、 $M^2$ はSi、Ge、In、又はSnを、 $X^9 \sim X^{12}$ はそれぞれ独立に置換位置 $\alpha$ 位の-OR又は-SRを、Rは置換されていてもよい炭素数3～12の直鎖、分岐若しくは脂環式アルキル基又は同じく置換されていてもよいアリール基を、 $Y^5$ 、 $Y^6$ は-OSiR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>R<sup>27</sup>、-OCOR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>R<sup>27</sup>、又は-OPOR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>R<sup>27</sup>を表わし、 $R^{25} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基又はアリール基を表わす。 $X^9 \sim X^{12}$ 以外

のベンゼン環の置換基は、水素原子又はハロゲン原子である。

【0018】また、アゾ金属キレート色素の好ましい例としては、下記一般式(IV)で示されるアゾ系化合物と金属とのアゾ金属キレート化合物の1種又は2種以上が挙げられ、金属の好ましい例としては、Ni、Pt、Pd、Co、Cu、Znなどが挙げられる。

【化5】



式中、Aはそれが結合している炭素原子及び窒素原子と一緒にって複素環を形成する残基を表わし、Bはそれ

が結合している二つの炭素原子と一緒にって芳香環又は複素環を形成する残基を表わし、またXは活性水素を



有する基を表わす。

【0019】本発明の前記一般式 (I) で示される少なくとも1種の色素と前記一般式 (III) ~ (IV) で示される少なくとも1種の色素とを併用する場合の重量組成比は、本発明色素 / [(II) ~ (IV) の色素] = 10 / 100 ~ 90 / 100、好ましくは 40 / 100 ~ 20 / 100 である。また、両色素を併用した場合の記録層の膜厚は 500 Å ~ 5 μm、好ましくは 1000 Å ~ 5000 Å である。

【0020】次に、本発明の記録媒体の構成について述べる。図1は、本発明の記録媒体に適用し得る層構成例を示す図で、これは追記型光ディスクの例である。基板1の上に、必要に応じて下引き層3を介して、記録層2を設け、更に必要に応じ保護層4が設けられている。また、必要に応じて基板1の下にハードコート層5を設けることができる。図2は、本発明の記録媒体に適用し得る別のタイプの層構成例を示す図で、これはCD-Rメディアの例である。図1の構成の記録層2の上に反射層6が設けられている。なお、本発明の記録媒体は、図1及び図2に示した構成の記録層（有機薄膜層）を内側に

して、他の基板と空間を介して密封したエアースاندイッチ構造にしてもよく、また保護層を介して接着した貼合せ構造にしてもよい。

【0021】次に、構成各層の必要特性及びその構成材料について述べる。

#### 1) 基板

基板の必要特性としては、基板側より記録再生を行なう場合には使用レーザ光に対して透明でなければならないが、記録層側から記録再生を行なう場合は透明である必要はない。基板材料としては、例えばポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドなどのプラスチック、ガラス、セラミックあるいは金属などを用いることができる。なお、基板の表面にトラッキング用の案内溝や案内ピット、更にアドレス信号などのプレフォーマットが形成されていてもよい。

#### 【0022】2) 記録層

記録層はレーザ光の照射により何らかの光学的変化を生じさせその変化により情報を記録できるものであって、この記録層中には前記一般式 (I) で示される化合物の少なくとも1種が含有されていることが必要で、記録層の形成に当たって前記一般式 (I) で示される化合物を1種又は2種以上の組合せで用いてもよい。更に、これらの色素は光学特性、記録感度、信号特性の向上のため、他の有機色素及び金属、金属化合物と混合又は積層化して用いることも、もちろん可能である。この場合の他の有機色素としては、ポリメチン色素、ナフトロシアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、クロコニウム系、ピリリウム系、ナフトキノ系、アントラキノ

ルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料、及び金属錯体化合物などが挙げられる。また、金属、金属化合物例としては、In、Te、Bi、Se、Sb、Ge、Sn、Al、Be、TeO<sub>2</sub>、SnO、As、Cdなどが挙げられ、それぞれを分散混合あるいは積層の形態で用いることができる。更に、上記染料中に高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴムなどの種々の材料若しくはシランカップリング剤などを分散混合しても良いし、特性改良の目的で、安定剤（例えば遷移金属錯体）、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などと一緒に用いることができる。

【0023】記録層の形成は蒸着、スパッタリング、CVD又は溶剤塗布などの通常的手段によって行なうことができる。塗布法を用いる場合には、上記染料などを有機溶剤に溶解して、スプレー、ローラーコーティング、ディッピング又はスピンコーティングなどの慣用のコーティング法で行なうことができる。用いられる有機溶剤としては、一般にメタノール、エタノール、イソプロパノールなどアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭素類、ベンゼン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族類、あるいはメトキシエタノール、エトキシエタノールなどのセルソルブ類、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素類などが挙げられる。記録層の膜厚は、100 Å ~ 10 μm、好ましくは 200 Å ~ 2000 Å が適当である。

#### 【0024】3) 下引き層

下引き層は、<sup>一</sup>接着性の向上、<sup>一</sup>水又はガスなどに対するバリヤー、<sup>一</sup>記録層の保存安定性の向上、<sup>一</sup>反射率の向上、<sup>一</sup>溶剤からの基板の保護、<sup>一</sup>案内溝、案内ピット、プレフォーマットの形成などを目的として使用される。<sup>一</sup>の目的に対しては高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド、ビニル系樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴムなどの種々の高分子化合物及びシランカップリング剤などを用いることができ、<sup>一</sup>及び<sup>一</sup>の目的に対しては、上記高分子材料以外に無機化合物、例えばSiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SiO、TiO<sub>2</sub>、ZnO、TiN、SiNなどがあり、更に金属又は半金属、例えばZn、Cu、Ni、Cr、Ge、Se、Au、Ag、Alなどを用いることができる。また、<sup>一</sup>の

目的に対しては、金属、例えばAl、Au、Agなどや、金属光沢を有する有機薄膜、例えばメチン染料、キサンテン系染料などを用いることができ、「及び」の目的に対しては、紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂などを用いることができる。下引き層の膜厚は0.01~30μm、好ましくは0.05~10μmが適当である。

#### 【0025】4) 金属反射層

金属反射層は単体で高反射率の得られる腐食されにくい金属、半金属などが使用できる。材料例としては、Au、Ag、Al、Cr、Ni、Fe、Snなどが挙げられ、反射率、生産性の点からAu、Ag、Alが最も好ましい。これらの金属、半金属は単独で使用してもよく、2種以上の合金としてもよい。膜形成法としては蒸着、スパッタリングなどが挙げられ、膜厚としては50~5000Å、好ましくは100~3000Åである。

#### 【0026】5) 保護層、基板面ハードコート層

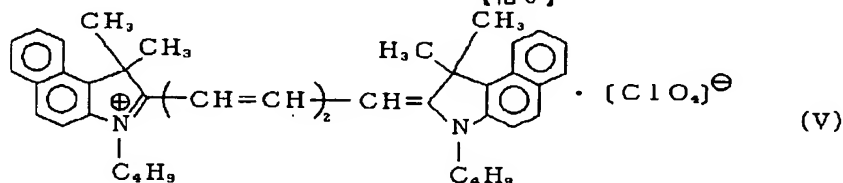
保護層又は基板面ハードコート層は、「記録層（反射吸収層）」を傷、埃、汚れなどから保護する、「記録層（反射吸収層）」の保存安定性の向上、「反射率の向上」などを目的として使用される。これらの目的に対しては、前記の下引き層に示した材料を用いることができる。また、無機材料としてSiO、SiO<sub>2</sub>なども用いることもでき、有機材料としてポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族炭化水素樹脂、天然ゴム、スチレン-ブタジエン樹脂、クロロブレンゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジンなどの熱軟化性、熱溶融性樹脂も用いることができる。上記材料のうち最も好ましいものは、生産性に優れた紫外線硬化樹脂である。保護層又は基板面ハードコート層の膜厚は0.01~30μm、好ましくは0.05~10μmが適当である。

【0027】本発明において、前記の下引き層、保護層及び基板表面ハードコート層には記録層の場合と同様に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などを含有させることができる。

#### 【0028】

【実施例】以下実施例について本発明を説明するが、本発明これらに限定されるものではない。

【0029】参考例（化合物具体例No. 7の合成方法の例）



【0034】〈評価〉上記のようにして作製した実施例1~5及び比較例1の記録媒体について、反射率並びに

水150mlに、15.4gの5-ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら35%塩酸23.6gを注加する。10℃以下に冷却しながら、水20ml、亜硝酸ナトリウム7.2gの水溶液を加える。同温度で更に2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸により分解させ、ジアゾニウム液を調製する。次に、水150mlに、1-フェニル-3-メチルピラゾロン18.1gを仕込み、攪拌しながら24%苛性ソーダ20g、酢酸ソーダ13.6gを加えて溶解する。この中に碎水を加え、10℃以下に保ちながらジアゾニウム液を注加し、カップリング反応を行う。反応終了後、濾別しウェットモノアゾ染料を得た。

【0030】ウェットモノアゾ染料をエチレングリコール150mlに分散させ、これに硫酸クロム12gを水50mlに溶解した溶液を加える。苛性ソーダでPHを10~11に調整し、90~100℃で約10時間反応させ、クロム錯塩染料を得る。得られたクロム錯塩染料を、水200ml、エチレングリコール100mlの混合溶媒中に分散し、ドデシルジエタノールアミン15gを加え、PHを6~7に調整し、60~70℃で約4時間反応させた。冷却後、更に水を加え希釈し、濾別した。得られた染料は、過剰の無機塩や、アミン等の不純物が含まれるので、各種溶媒による洗浄、再結晶、あるいはカラムクロマトグラム等により精製して、使用することが好ましい。

#### 【0031】実施例1

深さ1400Å、半値幅0.35μm、トラックピッチ1.0μmの案内溝を有する厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板上に、化合物具体例No. 8のメチルセルソルブ溶液をスピンナー塗布し、厚さ700Åの記録層を形成し、記録媒体とした。

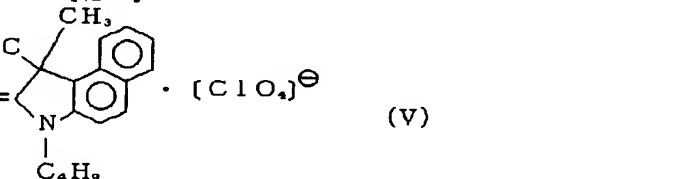
#### 【0032】実施例2~5

実施例1において、化合物具体例No. 8の代わりに、化合物具体例No. 10、No. 11、No. 15、No. 18を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例2~5の記録媒体を得た。

#### 【0033】比較例1

実施例1における化合物具体例No. 8のかわりに、以下に示す化合物（式V）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして比較用の記録媒体を得た。式（V）で示される化合物は、CD-Rに使用されている色素である。

#### 【化6】



記録及び再生特性について、耐光テスト及び保存テストを含めて評価した。結果を表2に示す。

## 〈測定方法〉

## — 記録条件

レーザー発振波長：635nm

記録周波数：3.75MHz

記録線速：3.0m/sec

## — 再生条件

レーザー発振波長：635nm

再生パワー：0.5～0.7mWの連続光

スキャンニングバンド巾：30KHz

## — 耐光テスト条件

耐光テスト：4万Lux、Xe光、20時間連続照射

保存テスト：85℃、85%RH、720時間放置

【0035】

【表4】

	初期値		耐光テスト後		保存テスト後	
	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)	反射率 (%)	C/N比 (dB)
実施例1	26	52	22	50	23	50
実施例2	27	52	22	50	23	49
実施例3	26	50	20	48	22	48
実施例4	26	52	21	49	23	50
実施例5	27	51	22	50	24	49
比較例1	11	測定 不可能	7	測定 不可能	9	測定 不可能

## 【0036】実施例6

深さ1400Å、半値幅0.35μm、トラックピッチ1.0μmの案内溝を有する厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板上に、化合物具体例No. 1をメチルシクロヘキサン、2-メトキシエタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランの混合溶液に溶解した液をスピナー塗布し、厚さ800Åの記録層を形成し、次いでその上にスパッタ法により金2000Åの反射層を設け、更にその上にアクリル系フォトリソマーにて5μmの保護層を設け、記録媒体とした。

## 【0037】実施例7～12

実施例6において、化合物具体例No. 1の代わりにそれぞれ化合物具体例No. 7、No. 9、No. 12、No. 13、No. 17、No. 19を用いたこと以外

は、実施例6と同様にして実施例7～12の記録媒体を得た。

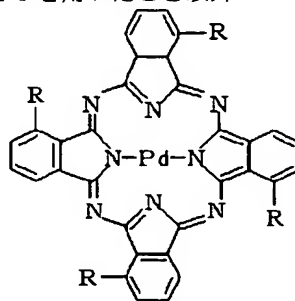
## 【0038】比較例2

実施例6における有機薄膜として、化合物具体例No. 1の代わりに比較例1で用いた前記式(V)で示される化合物を用いたこと以外は、実施例6と同様にして比較例2の記録媒体を得た。

## 【0039】比較例3

実施例6における有機薄膜として、化合物具体例No. 1のかわりに、下記式(VI)で示される化合物を用いたこと以外は、実施例6と同様にして比較用の記録媒体を得た。式(VI)で示される化合物は、CD-Rに使用されている色素である。

## 【化7】



(VI)

(註) R: -OCH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

【0040】実施例6～12及び比較例2、3の記録媒体に発振波長635nm、ビーム径1.0μmの半導体レーザー光を用い、トラッキングしながらEFM信号を記

録し(線速3.0m/sec、最短マーク長0.4μm)、同じレーザーの連続光で再生し(再生パワー0.7mW、再生波形を観察した。その結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

	初 期 値		耐光テスト後	
	反射率 (%)	再生波形	反射率 (%)	再生波形
実施例6	65	明瞭な再生波形	63	明瞭な再生波形
実施例7	63	明瞭な再生波形	62	明瞭な再生波形
実施例8	70	明瞭な再生波形	66	明瞭な再生波形
実施例9	62	明瞭な再生波形	60	明瞭な再生波形
実施例10	61	明瞭な再生波形	60	明瞭な再生波形
実施例11	67	明瞭な再生波形	64	明瞭な再生波形
実施例12	66	明瞭な再生波形	63	明瞭な再生波形
比較例2	5	測定不能	5	測定不能
比較例3	塗膜 不可能	同左	同左	同左

## 【0042】実施例13

深さ1000Å、半値幅0.40μm、トラックピッチ1.1μmの案内溝を有する厚さ1.2mmの射出成形ポリカーボネート基板上に、前記式(V)で示される化合物と化合物具体例No.8とを、重量比(1/1)のメチルシクロヘキサン、2-メトキシエタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン混合溶媒に溶解し、スピンナー塗布して、厚さ1700Åの記録層を形成し、次いで、スパッタ法により金2000Åの反射層を形成して、更にその上にアクリル系フォトリソレジストを5μmの保護層を設け、記録媒体を得た。

## 【0043】実施例14及び15

実施例13において、化合物具体例No.8の代わりにそれぞれ化合物具体例No.10、No.15を用いたこと以外は、実施例13と同様にして実施例14及び15の記録媒体を得た。

## 【0044】実施例16及び17

実施例13において、化合物具体例No.8の代わりに

20 それぞれ化合物具体例No.11、No.18を用い、且つ前記式(V)で示される化合物の代わりに前記式(VI)で示される化合物を用いたこと以外は、実施例13と同様にして実施例16及び17の記録媒体を得た。

## 【0045】比較例3、4

実施例13において、記録層をそれぞれ前記式(V)で示される化合物のみ、前記式(VI)で示される化合物のみとしたこと以外は、実施例13と同様にして比較例3、4の記録媒体を得た。

【0046】実施例13～17及び比較例3、4の記録媒体に発振波長780nm、ビーム径1.6μmの半導体レーザ光を用い、トラッキングしながらEFM信号を記録し(線速1.4m/sec)、前記レーザ及び発振波長635nm、ビーム径1.0μmの半導体レーザの連続光で再生し、再生波形を観察した。その結果を表4に示す。

## 【0047】

【表4】

	発振波長780nmレーザ		発振波長635nmレーザ	
	反射率 (%)	再生波形	反射率 (%)	再生波形
実施例13	72	明瞭な再生波形	19	明瞭な再生波形
実施例14	71	明瞭な再生波形	18	明瞭な再生波形
実施例15	71	明瞭な再生波形	16	明瞭な再生波形
実施例16	70	明瞭な再生波形	18	明瞭な再生波形
実施例17	71	明瞭な再生波形	16	明瞭な再生波形
比較例3	75	明瞭な再生波形	5	再生不能
比較例4	74	明瞭な再生波形	5	再生不能

## 【0048】

【発明の効果】請求項1の光情報記録媒体は、前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種を記録層中に含有してなるものとしたことから、波長700nm以下に高い光吸収能と光反射性を有しているため、高密度記録が可能で700nm以下の波長域のレーザ光で記録、再生が可能であり、しかも耐光性、保存安定性に優れている。

【0049】請求項2の光情報記録媒体は、前記記録層が前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種と、680nm～750nmに最大吸収波長を有する有機色素との混合層からなるものとしたことから、現状システムでのCD-Rとして使用でき、且つ次世代の高密度光ディスクシステムとなっても、記録された情報を再生することが可能になる。

【0050】請求項3の光情報記録媒体は、前記一般式(I)で示される化合物が、式中R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>がハロゲン原子、NO<sub>2</sub>基、SO<sub>2</sub>HN<sub>2</sub>基、又は炭素数1～5のアシル基で置換若しくは未置換のアリール基であり、且つMが3価のCr、Co又はFeで示されるものとしたことから、溶解性が高く、更に光学特性の優れたものとなるという効果が加わる。

【0051】請求項4の光情報記録媒体は、前記680nm～750nmに最大吸収波長を有する有機色素がペンタメチンのシアニン色素、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素の少なくとも1種であるものとした

ことから、高品位の信号特性が記録可能となる。

【0052】請求項5の光記録媒体は、記録層が波長630～720nmのレーザ光によって記録されるものであるため、770～830nm対応の光記録媒体に比べ1.6～1.8倍の高密度化追記型光記録媒体が得られる。

【0053】請求項6の光情報記録媒体は、前記金属反射層の金属が金、銀及びアルミニウムの少なくとも1種を主成分とするものとしたことから、生産性の良い高反射率化、CD-Rメディア化が可能となる。

【0054】請求項7の光情報記録媒体は、前記保護層が紫外線硬化型樹脂からなるものとしたことから、生産性の良い保護層化したメディア化が可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

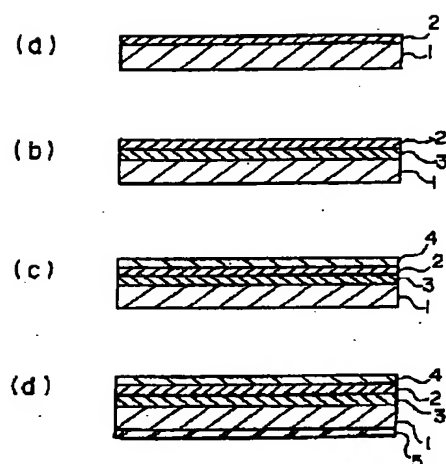
【図1】本発明の記録媒体に適用し得る通常の追記型光記録媒体としての層構成例を示す図である。

【図2】本発明の記録媒体に適用し得るCD-R用としての層構成例を示す図である。

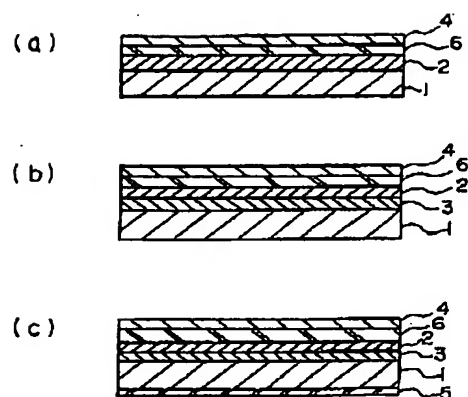
## 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 下引き層
- 4 保護層
- 5 ハードコート層
- 6 金属反射層

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 信夫

神奈川県川崎市幸区堀川町66番2 興和川  
崎西口ビル11階 保土谷化学工業株式会  
社 内